

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010312120 **Image available**

WPI Acc No: 95-213378/199528

**Copper@-based alloy for multipin connectors and sockets - obtd. by
coating surface of copper@-based alloy contg. nickel@, tin@ and
phosphorous with tin@, then heat treating**

Patent Assignee: DOWA MINING CO LTD (DOWA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 7126779	A	19950516	JP 93311020	A	19931105	C22C-009/06	199528 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93311020 A 19931105

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 7126779	A		6			

Abstract (Basic): JP 7126779 A

Cu-based alloy is made by coating the surface of a Cu-based alloy stock comprising 0.1-15% Ni, 0.1-10% Sn, 0.005-0.5% P, balance Cu and incidental impurities with Sn, followed by heat treating the coated stock for forming high hardness Cu-Sn intermetallic cpd. coatings on the surface.

USE - Used for multipin connectors and sockets for charging electric cars.

Dwg.0/0

Derwent Class: L03; M13; M26; V04; X12; X16; X21

International Patent Class (Main): C22C-009/06

International Patent Class (Additional): C22F-001/08

p 2, col. 1.

0.01-40	Zn
0.1-15	Ni
0.1-10	Sn
0.005-0.5	P
<hr/> Cu	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-126779

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 9/06

9/00

C 2 2 F 1/08

G

S

審査請求 未請求 請求項の数9 書面 (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平5-311020

(22)出願日

平成5年(1993)11月5日

(71)出願人

000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72)発明者

菅原 章

東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72)発明者

花 佳武

東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(74)代理人

弁理士 浅賀 一樹

(54)【発明の名称】 銅基合金およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 銅基合金素材表面にSnを被覆した後、熱処理を施し該素材の表面処理層に高硬度Cu-Sn系金属間化合物を適正に形成させることにより、耐摩耗性、耐腐食性等に優れた表面を有する銅基合金と、その製造法を提案する。

【構成】 Cu-Ni-Sn-P系銅合金、またはCu-Ni-Sn-P-(Fe, Co, Zn, Ti, Mg等の副成分中の1種または2種以上)系銅合金素材表面にSnを被覆した後、所定条件で熱処理することにより、高硬度金属間化合物であるCu-Sn系被膜を該素材表面に形成した高硬度、高強度および高導電率等の諸特性に優れた銅基合金とその製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金。

【請求項2】 重量%においてNi:0.1%~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005%~0.5%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなり、表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金。

【請求項3】 重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、更にFe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群から選ばれる1種または2種以上を総量で0.01~40%含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなり、表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金。

【請求項4】 銅基合金の素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法。

【請求項5】 重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなる銅基合金素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法。

【請求項6】 重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、更にFe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群から選ばれる1種または2種以上を総量で0.01~40%含有し、残部がCuおよび不可避不純物から成る銅基合金素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法。

【請求項7】 前記Snの被覆が0.5~20μm厚であり、加熱処理が100~600℃の温度で0.5~24時間の加熱処理を施すことを特徴とする請求項4, 5又は6記載の銅基合金の製造法。

【請求項8】 前記銅基合金においてNi:Pの重量百分率組成比率が5~50であることを特徴とする請求項2又は3記載の銅基合金。

【請求項9】 前記銅基合金においてNi:Pの重量百分率組成比率が5~50であることを特徴とする請求項5又は6記載の銅基合金の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅基合金（銅及び銅合

金を含む。以下単に「銅基合金」という。）およびその製造法に関し、更に詳しくは、例えば自動車の電気配線等に使用される多ピンのコネクタの表面のように挿抜に際しての摩擦を小さくすることを要求される表面や、電気自動車の充電用ソケットのように挿抜回数が多いものや、モータのブラシのように回転体と接して耐摩耗性を要求される表面や、バッテリー端子のように耐摩耗性・耐腐食性が要求される表面を有した銅基合金とその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年のエレクトロニクスの発達により、種々の機械の電気配線は複雑化、高集積化が進み、それに伴いコネクタの多ピン化も進んできている。従来のSnめっきをしたコネクタでは抜き差しに際し摩擦が大きくなり、コネクタの挿抜が困難になるという問題が生じてきている。

【0003】 また、現在の電気自動車では1日1回以上の充電を必要としており、充電用ソケット部品の耐摩耗性の確保が必要である。その上に10A以上の大電流が流れるため発熱が大きく、従来のSnめっき等の方法では該めっきが剥離してしまう等の問題も生じている。

【0004】 上記のような問題に対し、従来の表面処理方法では対応しきれないことが明らかになってきており、また本発明が提案する銅基合金を表面処理後、熱拡散させる技術も従来から存在したが、従来の技術は表面処理層と素材との拡散により、加工または熱的な影響等による表面処理層の剥離を防止するだけのものであったため、やはり上記の問題には対応できなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記のような問題点を解決したもので、銅基合金素材表面にSnまたはSn合金を被覆した後に熱処理を施し、該素材の表面処理層に非常に硬いCu-Sn系金属間化合物（Cu₃Sn, Cu₄Sn等）を適正に形成させることにより、例えばコネクタや電気自動車の充電ソケット等に好適な表面の摩擦係数が小さく、しかも耐摩耗性に優れた表面を有する銅基合金とその製造法を提案するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、特定組成の銅基合金に被覆するSnの膜厚と熱処理条件を限定することにより、従来技術では難しく不可能であったCu-Sn系金属間化合物（Cu₃Sn, Cu₄Sn等）を積極的に形成させることにより、表面硬度を著しく向上させることができるのと知見を得て開発された技術であって、自動車のコネクタや電気自動車の充電用ソケット等に好適な表面の摩擦係数の小さい、耐摩耗性に優れた銅基合金とその製造法を提供するものである。

【0007】 即ち、請求項1記載の発明は、「表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金」であり、

【0008】請求項2の発明は「重量%においてNi: 0.1%~15%, Sn: 0.1~10%, P: 0.005~0.5%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなり、表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金」であり、

【0009】請求項3の発明は、「重量%においてNi: 0.1~15%, Sn: 0.1~10%, P: 0.005~0.5%を含有し、更にFe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群から選ばれる1種または2種以上を総量で0.01~40%含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなり、表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金」であり、

【0010】請求項4の発明は、「銅基合金の素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法」であり、

【0011】請求項5の発明は、「重量%においてNi: 0.1~15%, Sn: 0.1~10%, P: 0.005~0.5%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物から成る銅基合金素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法」であり、

【0012】請求項6の発明は、「重量%においてNi: 0.1~15%, Sn: 0.1~10%, P: 0.005~0.5%を含有し、更にFe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群から選ばれる1種または2種以上を総量で0.01~40%含有し、残部がCuおよび不可避不純物から成る銅基合金素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法」を提供するものである。

【0013】上記請求項4, 5又は6項記載の発明において、Snの被覆厚さが0.5~20 μ m、好ましくは1~10 μ mで、最も好ましくは1~5 μ mであり、被覆後の熱処理条件としては、温度100~600℃で処理時間0.5~24時間が好ましく、より好ましくは温度200~500℃で処理時間0.5~24時間の範囲であり、最も好ましくは温度250~500℃で処理時間3~10時間の範囲である。

【0014】上記請求項2, 3, 5又は6記載の発明において、Ni:Pの組成比が重量百分率比率で5~50の範囲であることが好ましいのである。

【0015】

【作用】次に、本発明の内容を具体的に説明する。まず、本発明に係る銅基合金の添加元素の選択とその含有

量の範囲の限定理由について述べると、次の通りである。

【0016】(1) Ni

Niは、素材の強度、弾性、耐熱性および耐応力緩和特性等の向上に寄与する元素であり、更にPと化合物を形成して分散析出させることにより電気伝導性も向上する。また、表面被覆処理後の熱処理によるCu-Sn系拡散層の形成を効果的に行うことができる。また、更に添加したNiの一部が表面処理層側に拡散し、その界面ないし拡散層においてNi-Sn, Cu-Ni-Sn等の金属間化合物を形成し、強度、硬さ、密着性および耐食性等を向上させる。

【0017】上記の効果を発揮するためには、0.1wt%以上の含有が必要であり、15wt%を超えて含有すると、電気伝導性の低下が顕著になり、経済的にも不利になる。従って、Niの含有量は0.1~15wt%の範囲が好ましいのである。

【0018】(2) Sn

Snは、素材のCuマトリックス中に固溶して強度、弾性および耐食性を向上させる。しかし、Sn含有量が0.1wt%未満では、強度、弾性の向上が充分でなく、10wt%を超えると電気伝導性や加工性の低下が顕著となり、更に耐マイグレーション性の低下を招くおそれがある。従って、Snの含有量は0.1~10wt%の範囲が好ましいのである。

【0019】(3) P

PはNiと化合物を形成して分散析出することにより、電気伝導性を向上させ、かつ強度、弾性、耐応力緩和特性を向上させる。しかし、Pの含有量が0.005wt%未満では上記の効果が充分に得られず、0.5wt%を超えるとNi共存下でも電気伝導性、加工性や半田耐候性の低下が著しくなり、更に耐マイグレーション性の低下を招く。従って、Pの含有量は0.005~0.5wt%の範囲が好ましいのである。

【0020】(4) Ni:Pの組成比について

また、本発明に係る銅基合金においては、添加したNi, Pの一部がNi-P系化合物を形成し、これが均一微細に分散析出することにより電気伝導性をはじめ、強度、弾性、耐応力緩和特性を向上させることができる。従って、NiとPの重量百分率の比(Ni/P)を限定するのが好ましく、そのNi/Pの重量百分率組成比率は、5~50の範囲が好ましいのである。

【0021】(5) 副成分について

更に副成分として、Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群のうち1種または2種以上を0.01~40wt%含有させると上記諸特性をより向上させる。

【0022】ここで、Znは、銅基合金のめっき耐候性を更に向上させるばかりかその他、比重が小さいので、

該合金の重量の軽減化や安価であるので経済的である等の利点がある。しかし、添加量が多くなると耐応力腐食割れ性や電気伝導性が低下するので、Znの含有量は0.01~40wt%の範囲が好ましいのである。

【0023】その他の元素Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Al, B, Y, La, Cr, Ce, Auについては、それらの含有により強度、弾性等の特性を向上させる。また、これらの副成分は、本発明に係る銅基合金の電気伝導性を低下させることなく、強度、弾性および加工性の向上にも効果的である。

【0024】ただし、電気伝導性や成形加工性または製造のし易さ等から、より好ましい範囲としては、Fe: 0.01~5wt%, Co: 0.01~5wt%, Ti: 0.01~5wt%, Mg: 0.01~3wt%, Zr: 0.01~3wt%, Ca: 0.01~1wt%, Si: 0.01~3wt%, Mn: 0.01~10wt%, Cd: 0.01~5wt%, Al: 0.01~10wt%, Pb: 0.01~5wt%, Be: 0.01~3wt%, Te: 0.01~5wt%, In: 0.01~5wt%, Ag: 0.01~5wt%, B: 0.01~1wt%, Y: 0.01~5wt%, La: 0.01~5wt%, Cr: 0.01~5wt%, Ce: 0.01~5wt%, Au: 0.01~5wt%である。

【0025】(6) 銅基合金の銅成分量について工業的に生産し得る銅合金としてCuに最も多量に添加される元素はZnであるが、その最大含有量は45wt%であり、またCu-Sn系金属間化合物(Cu₃Sn, Cu₄Sn等)を効果的に形成させるためにも、Cuは少なくとも55wt%以上含有する必要がある。

【0026】上記のように調整した銅基合金は耐熱性に優れ、次に行なう被覆後の熱拡散にも充分耐えられ、熱拡散によるCu-Sn系の金属間化合物の形成を効果的に行なうことができる。

【0027】次に、Snの被覆厚さおよび拡散処理条件の限定理由について述べる。

【0028】(7) Snの被覆厚さについてSnの被覆の厚さが0.5μm未満では耐食性が低下し易く、特にH₂Sガスによる腐食が問題になることがある。また、金属間化合物の層が薄くなり物性面でも不利になる。Sn被覆の厚さが20μmを超えると拡散層の厚さが厚くなり過ぎ、加工時に割れが発生するなどの成形加工性の低下が認められ、更に疲労特性の低下や、経済的にも不利になる等の問題が生じる。

【0029】従って、Sn被覆の厚さは、0.5~20μmの範囲が好ましく、より好ましくは1~10μmの範囲で、最も好ましくは1~5μmの範囲である。

* 【0030】Sn被膜層の形成方法としては、電気めっき、化学めっき、蒸着、熔融めっき等の公知の方法が適用できるが、被覆の密着性や均一ならびに経済的な面から、電気めっきや熔融浸漬法が好ましいのである。

【0031】また、被覆するSnについては、Snの含有量が50%以上のSn-Pb合金であってもよい。

【0032】(8) 熱処理条件について

100℃未満の熱処理ではSnの拡散に要する時間が長くなり過ぎ、経済的に不利となる。また600℃を超えると短時間で素材の銅基合金が軟化し始めるため、強度、硬度が低下する。

【0033】加熱処理時間については、0.5時間未満ではSnの拡散が不充分となり、有効な金属間化合物の形成ができなくなり、また24時間を超えると経済的に不利となって生産性も低下する。

【0034】従って、熱処理条件としては、温度100~600℃で処理時間0.5~24時間が好ましく、より好ましい範囲としては温度200~500℃で処理時間0.5~24時間で、最も好ましい範囲としては温度250~500℃で処理時間3~10時間である。

【0035】また、熱処理時の雰囲気としては、不活性または還元性雰囲気を特に必要としないので、経済的に有利である。

【0036】上記の工程を経ることにより、素材表面に形成された金属間化合物と素材との密着性が向上し、また焼鈍による素材の特性の劣化を防ぐことができる。更に、表層の金属間化合物と素材との密着性が向上することから、曲げ加工や張り出し加工時の表層の剥離や割れの発生を防ぐことができ、一般に言われるクラッド材の難加工性の問題も解決される。

【0037】更に、熱処理後、表面の酸化皮膜は酸洗等の化学的処理またはバフかけ等の機械的処理により除去すればなお好ましい。この皮膜除去によって、より一層の接触抵抗値や半田付け性の向上が望める。従って、表層から0.01~0.2μmの範囲で除去するのが好ましい。次に、本発明の実施例を説明する。

【0038】

【実施例】

実施例1

40 表1に示される化学成分(wt%)を有する本発明銅基合金No. 1~2と、比較のための銅基合金No. 3を、それぞれ0.3mmまで圧延したものにSnを被覆(硫酸浴を用いた電気めっきによる)した後、熱処理を行なった。この熱処理条件は、Sn膜厚7.0μm、熱処理温度350℃、処理時間5時間とした。

【0039】

【表1】

合金種類 No.	成分組成 (wt%)					
	Ni	Sn	P	Zn	Ni:P比	Cu
1	1.07	0.92	0.050	—	21.4	残 部
2	1.01	0.52	0.037	—	27.3	残 部
3	—	—	—	30.49	—	残 部

【0040】以上のようにして得られた試験材を用いて、硬度、引張強さ、ばね限界値および導電率の測定を行ない、それぞれJIS-Z-2244、JIS-Z-2241、JIS-H-3130およびJIS-H-0505に従って行なった。

【0041】曲げ加工性は、90°W曲げ試験（CES-M-0002-6、R=0.2mm、圧延方向および垂直方向）も行ない、中央部の山表面が良好なものを○印、しわの発生したものを△印、割れの発生したものを×印として評価した。張り出し加工性は、エリクセン試験を行ない、JIS-Z-2247A法に従った。

*【0042】以上の測定結果を表2に示す。表2の結果から、本発明に係るNo. 1、No. 2の銅基合金は表面の硬度が著しく改善され、かつ引張強さ、ばね限界値および導電率のバランスに優れ、また曲げ加工性、張り出し加工性も良好である。従って、コネクタ、充電用ソケット等の用途に非常に優れた特性を有する銅基合金である。これに対して、本発明の成分組成範囲外のNo. 3の比較合金は、熱処理時に合金が軟化し、合金の硬度および引張強さが著しく低下していることが分る。

【0043】

【表2】

合金種類 No.		表面硬度 (Hv)	母材硬度 (断面) (Hv)	引張強さ (N/mm ²)	ばね限界値 (N/mm ²)	導電率 (%IACS)	90° W曲げ	1クリップ値 A (mm)
1	処理前	163	174	527	440	39.0	○	5.5
	処理後	510	180	504	442	38.6	△	4.9
2	処理前	153	166	490	392	45.2	○	5.2
	処理後	535	172	463	402	45.0	△	5.1
3	処理前	160	165	513	255	26.9	○	7.8
	処理後	485	145	370	242	27.1	△	9.8

【0044】実施例2

本発明合金No. 1について、めっき厚、熱処理温度の条件を変化させたときに、実施例1と同様に硬度、引張強さ、ばね限界値、導電率、曲げ加工性および張り出し加工性について試験測定した。その結果を表3に示す。

【0045】

【表3】

合金種類 No.	処理温度 (°C)	めっき厚 (μm)	表面硬度 (断面) (HV)	母材硬度 (HV)	引張強さ (N/mm^2)	ばね限界値 (N/mm^2)	導電率 (%IACS)	90° W曲げ	エッジ値 A (mm)
1	700	7.0	520	85	330	-	40.1	×	8.7
	350	3.5	460	180	511	474	39.5	△	5.4
		7.0	510	180	504	442	38.6	△	4.9
		22	506	180	502	444	38.1	×	4.1
	250	3.5	325	185	522	484	38.7	△	5.3
		7.0	320	182	515	434	37.2	△	5.3
1	処理前	-	163	174	527	440	39.0	○	5.5

【0046】表3の結果から、表面処理後に熱処理を行なうことにより、表面の硬さが著しく向上し、例えばめっき厚 $3.5\mu\text{m}$ 、 $7.0\mu\text{m}$ で熱処理温度 250 、 350°C の場合、表面硬度、母材硬度およびばね限界値の向上が認められる。

【0047】しかし、本発明に係る条件からはずれると、表面と素材の特性を同時に充分発現させることができない。例えば、めっき厚 $7\mu\text{m}$ で熱処理温度 700°C の場合、熱処理時に軟化して素材硬度や引張強さ、ばね限界値および曲げ加工性が著しく劣化しており、まためっき厚 $22\mu\text{m}$ で熱処理温度 350°C の場合、曲げ加工性が著しく劣化していることが分る。

【0048】従って、本発明に係る銅合金はコネクタ用、充電用ソケット用等の用途に充分適用できる優れた諸特性を有している。

【0049】

【発明の効果】上記の実施例から明らかなように、本発明に係る銅基合金は、高強度、高弾性および高電気伝導率を有し、しかも曲げ加工性、張り出し加工性に優れたコネクタ用、充電用ソケット用等として好適な銅合金であり、近年の自動車電装品の高密度化に対応できるコネクタ材および電気自動車の大電流の充電に充分対応できる充電用ソケット材を製造できるのである。

【0050】また、本発明法によって製造された銅基合金は、上記のような耐摩耗性、耐腐食性に優れた特性を有しているので、かかる特性を利用して電気、電子部品用材料や構造材として多くの分野に利用することができる。

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)
["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	Laid-open (kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 7 - 1 2 6 7 7 9	(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER] Unexamined Japanese Patent 7-126779
(43)【公開日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 5 月 1 6 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] May 16th, Heisei 7 (1995)
(54)【発明の名称】 銅基合金およびその製造法	(54)[TITLE] A copper-based alloy and its manufacturing method
(51)【国際特許分類第 6 版】 C22C 9/06 9/00 C22F 1/08 G S	(51)[IPC] C22C 9/069/00 C22F 1/08 G S
【審査請求】 未請求	[EXAMINATION REQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 9	[NUMBER OF CLAIMS] Nine
【出願形態】 書面	[Application form] Document
【全頁数】 6	[NUMBER OF PAGES] Six
(21)【出願番号】 特願平 5 - 3 1 1 0 2 0	(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application No. 5-311020
(22)【出願日】 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 1 月 5 日	(22)[DATE OF FILING] November 5th, Heisei 5 (1993)

(71) 【出願人】

(71)[APPLICANT]

【識別番号】

0 0 0 2 2 4 7 9 8

[ID CODE]

000224798

【氏名又は名称】

同和鉱業株式会社

Dowa Mining Co., Ltd.

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内1丁目8
番2号

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 菅原 章

Akira Sugawara

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内一丁目8
番2号 同和鉱業株式会社内

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 花 佳武

Yoshitake Hana

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内一丁目8
番2号 同和鉱業株式会社内

[ADDRESS]

(74) 【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】 浅賀 一樹 Kazuki Asaga

(57) 【要約】

(57)[SUMMARY]

【目的】

銅基合金素材表面にSnを被覆

[OBJECT]

To provide a copper-based alloy which has

した後、熱処理を施し該素材の表面処理層に高硬度Cu-Sn系金属間化合物を適正に形成させることにより、耐摩耗性、耐腐食性等に優れた表面を有する銅基合金と、その製造法を提案する。

【構成】

Cu-Ni-Sn-P系銅合金、またはCu-Ni-Sn-P-(Fe, Co, Zn, Ti, Mg等の副成分中の1種または2種以上)系銅合金素材表面にSnを被覆した後、所定条件で熱処理することにより、高硬度金属間化合物であるCu-Sn系被膜を該素材表面に形成した高硬度、高強度および高導電率等の諸特性に優れた銅基合金とその製造法。

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金。

【請求項2】

重量%においてNi:0.1%~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005%~0.5%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなり、表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金。

【請求項3】

the surface of excellent in wear resistance and corrosion resistance, etc., by coating a copper-based alloy material surface with Sn, performing a heat treatment and forming a high hardness Cu-Sn intermetallic compound appropriately on the surface treatment layer of the copper-based alloy material, and to provide a manufacturing method for the copper-based alloy .,

[SUMMARY OF THE INVENTION]

A copper-based alloy excellent in various characteristics such as high hardness, high strength, and high electric conductivity which forms a Cu-Sn film having a high hardness intermetallic compound on the material surface by coating a Cu-Ni-Sn-P group copper alloy or the Cu-Ni-Sn-P-(one or two more kinds in accessory constituents, such as Fe, Co, Zn, Ti, and Mg) group copper alloy material surface with Sn, and performing a heat treatment under predetermined conditions, and the manufacturing method thereof.

[CLAIMS]**[CLAIM 1]**

A copper-based alloy characterized in having a high hardness intermetallic compound film of Cu and Sn on the surface.

[CLAIM 2]

The copper-based alloy which is characterized by containing Ni:0.1-15 weight %, Sn:0.1-10 weight %, P:0.005 - 0.5 weight %, and the balance consisting of Cu and inevitable impurity, and having an intermetallic compound film of Cu and Sn of a high hardness on the surface.

[CLAIM 3]

重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、更にFe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群から選ばれる1種または2種以上を総量で0.01~40%含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなり、表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金。

【請求項4】

銅基合金の素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法。

【請求項5】

重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなる銅基合金素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法。

【請求項6】

重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、更にFe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si,

The copper-based alloy which is characterized by containing Ni:0.1-15 weight %, Sn:0.1-10 weight %, and P:0.005-0.5 weight %, and furthermore containing more than one kinds selected from the group of Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, and Au in 0.01-40 weight % in total, and the balance consisting of Cu and an inevitable impurity, and having an intermetallic compound film of Cu and Sn of a high hardness on the surface of the alloy.

[CLAIM 4]

A manufacturing method of a copper-based alloy, which is characterized by coating with Sn the surface of the copper-based alloy material, performing a heat treatment to form an intermetallic compound film of Cu and Sn of a high hardness on the surface of the material.

[CLAIM 5]

The manufacturing method of the copper-based alloy, which is characterized by coating with Sn the surface of the copper-based alloy material containing Ni:0.1-15 weight %, Sn:0.1-10 weight %, and P:0.005-0.5 weight %, also the balance consisting of Cu and an inevitable impurity, coating the copper-based alloy material surface with Sn to perform a heat treatment to form a high hardness intermetallic compound film.

[CLAIM 6]

The manufacturing method of the copper-based alloy, which is characterized by coating the surface of a copper-based alloy material containing Ni:0.1-15 weight %, Sn:0.1-10 weight %, and P:0.005-0.5 weight %, furthermore containing more than the one or

Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群から選ばれる1種または2種以上を総量で0.01~40%含有し、残部がCuおよび不可避不純物から成る銅基合金素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法。

【請求項7】

前記Snの被覆が0.5~20μm厚であり、加熱処理が100~600℃の温度で0.5~24時間の加熱処理を施すことを特徴とする請求項4、5又は6記載の銅基合金の製造法。

【請求項8】

前記銅基合金においてNi:Pの重量百分率組成比率が5~50であることを特徴とする請求項2又は3記載の銅基合金。

【請求項9】

前記銅基合金においてNi:Pの重量百分率組成比率が5~50であることを特徴とする請求項5又は6記載の銅基合金の製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、銅基合金（銅及び銅

two kinds selected from the groups of Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, and Au for 0.01 to 40 weight % in total amount, and the balance consisting of Cu and an inevitable impurity, performing a heat treatment to form a high hardness intermetallic compound of Cu and Sn on the surface of the copper-based alloy material

[CLAIM 7]

The manufacturing method of the copper-based alloy described in Claim 4, 5, and 6 wherein the thickness of the above Sn coating is 0.5-20 micro meter, and the conditions of the heat treatment is performed at 100-600 degrees C for 0.5-24 hours.

[CLAIM 8]

The copper-based alloy described in Claim 2 or 3, wherein a composition weight ratio of Ni:P in the copper-based alloy is 5 to 50.

[CLAIM 9]

The manufacturing method of a copper-based alloy described in Claim 5 or Claim 6, which is characterized by having a composition ratio of Ni and P is 5:50 by weight in the above copper-based alloy.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**[0001]****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to a copper-based alloy

合金を含む。以下単に「銅基合金」という。) およびその製造法に関し、更に詳しくは、例えば自動車の電気配線等に使用される多ピンのコネクタの表面のように挿抜に際しての摩擦を小さくすることを要求される表面や、電気自動車の充電用ソケットのように挿抜回数が多いものや、モータのブラシのように回転体と接して耐摩耗性を要求される表面や、バッテリー端子のように耐摩耗性・耐腐食性が要求される表面を有した銅基合金とその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年のエレクトロニクスの発達により、種々の機械の電気配線は複雑化、高集積化が進み、それに伴いコネクタの多ピン化も進んできている。従来のSnめっきをしたコネクタでは抜き差しに際し摩擦が大きくなり、コネクタの挿抜が困難になるという問題が生じてきている。

【0003】

また、現在の電気自動車では1日1回以上の充電を必要としており、充電用ソケット部品の耐摩耗性の確保が必要である。その上に10A以上の大電流が流れるため発熱が大きく、従来のSnめっき等の方法では該めっきが剥離してしまう等の問題も生じている。

(a copper and copper alloy is included, and hereinafter called "copper-based alloy ") and a manufacturing method thereof, and specifically, relates to a surface of copper-based alloy, for example, a surface of multi-pin connector used for the electrical wiring of motor vehicles, which connector is frequently inserted for many times and required to reduce friction, and a surface of motor brushes contacting with a rotator being required wear resistance, also a surface of battery terminal required wear-resistant & corrosion resistance.

[0002]

[PRIOR ART]

As for the electrical wiring of various machine, complication and high integration progress by the growth of electronics in recent years.

The multi-pin-formation of a connector is also progressing in connection with it.

On the Sn plating connector, a friction for extraction and insertion becomes large, occurring problems of insertion of the connector become difficult.

[0003]

Moreover, the present electric vehicles need charging for once or more per day so that the parts of socket for charging are required to ensure wear-resistant, moreover there occurs a problem on a conventional method of Sn plating that the plated metal is peeled off because of a large generation of heat caused by flowing a heavy current beyond 10A.

【0004】

上記のような問題に対し、従来の表面処理方法では対応しきれないことが明らかになってきており、また本発明が提案する銅基合金を表面処理後、熱拡散させる技術も従来から存在したが、従来の技術は表面処理層と素材との拡散により、加工または熱的な影響等による表面処理層の剥離を防止するだけのものであったため、やはり上記の問題には対応できなかった。

[0004]

It becomes clarify that the above-mentioned problem can not completely be responded with the method of conventional surface treatment,

Moreover, It was still not able to respond to the above-mentioned problem that, as proposed In this Invention, the technique performing a thermal diffusion after finished the surface treatment for a copper-based alloy was In existence but, because the conventional technique was only to prevent peeling of the surface treatment layer by the diffusion of a surface treatment layer under the Influences of processing or heating.

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような問題点を解決したもので、銅基合金素材表面にSnまたはSn合金を被覆した後に熱処理を施し、該素材の表面処理層に非常に硬いCu-Sn系金属間化合物(Cu₃Sn, Cu₄Sn等)を適正に形成させることにより、例えばコネクタや電気自動車の充電ソケット等に好適な表面の摩擦係数が小さく、しかも耐摩耗性に優れた表面を有する銅基合金とその製造法を提案するものである。

[0005]

[PROBLEM ADDRESSED]

This invention Is to solve the above-mentioned problems by proposing a copper-based alloy and the manufacturing method thereof, wherein the surface of a copper-based alloy material Is coated with Sn or Sn alloy, before performed a heat treatment thereto, and then formed appropriately a very hard Cu-Sn intermetallic compound (Cu₃Sn, Cu₄Sn, etc.) on the surface of the surface treatment layer of the material. The surface of the copper-based alloy has, for example, a small coefficient of friction and excellent in wear resistance suitable for a connector, a charging socket of electric vehicle, etc.

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特定組成の銅基合金に被覆するSnの膜厚と熱処理条件を限定することにより、従来技術では難しく不可能であつ

[0006]

[SOLUTION OF THE INVENTION]

This invention was developed with a knowledge obtained that It Is able to positively form Cu-Sn intermetallic compounds (Cu₃Sn, Cu₄Sn, etc.) so that improve the surface hardness by limiting the thickness of Sn film

たCu-Sn系金属間化合物(Cu₃Sn, Cu₆Sn₅等)を積極的に形成させることにより、表面硬度を著しく向上させることができるとの知見を得て開発された技術であって、自動車のコネクタや電気自動車の充電用ソケット等に好適な表面の摩擦係数の小さい、耐摩耗性に優れた銅基合金とその製造法を提供するものである。

[0007]

即ち、請求項1記載の発明は、「表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金」であり、

[0008]

請求項2の発明は「重量%においてNi:0.1%~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005%~0.5%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなり、表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金」であり、

[0009]

請求項3の発明は、「重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、更にFe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群から選ばれる1種または2種以上を総量で0.01~40%含有し、残部がCuおよび不可避不純物から

and the condition of heat treatment, which Intermetallic compound was hard and impossible to manufacture with the PRIOR ART, and proposes a copper-based alloy excellent in the wear resistance with the small coefficient of friction of the suitable surface for the connector of motor vehicle, the socket for charging of electric vehicle, etc. and its manufacturing method thereof.

[0007]

That is, the invention of Claim 1 is "a copper-based alloy characterized in having a high hardness intermetallic compound film of Cu and Sn on the surface",

[0008]

the invention of Claim 2 is "a copper-based alloy characterized in containing Ni:0.1%-15 weight %, Sn:0.1-10 weight %, and P:0.005 - 0.5 weight %, and a balance consisting of Cu and an inevitable impurity, and having a high hard intermetallic compound film of Cu and Sn on the surface thereof".

[0009]

the invention of Claim 3 is "a copper-based alloy characterized in containing Ni:0.1-15 weight %, Sn:0.1-10 weight %, and P:0.005-0.5 weight %, furthermore contains more than one or two kinds selected from the group of Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, and Au for 0.01 to 40 weight % in total amount, also a balance consisting of Cu and a inevitable impurity, and having an intermetallic compound film of Cu and Sn of a high hardness on the Copper-based alloy".

なり、表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を有することを特徴とする銅基合金」であり、

【0010】

請求項4の発明は、「銅基合金の素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法」であり、

【0011】

請求項5の発明は、「重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、残部がCuおよび不可避不純物から成る銅基合金素材表面をSnで被覆した後、加熱処理することにより、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法」であり、

【0012】

請求項6の発明は、「重量%においてNi:0.1~15%, Sn:0.1~10%, P:0.005~0.5%を含有し、更にFe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群から選ばれる1種または2種以上を総量で0.01~40%含有し、残部がCuおよび不可避不純物から成る銅基合金素材表面をSnで被覆した後、加熱処理すること

[0010]

the invention of Claim 4 is "A manufacturing method of a copper-based alloy, wherein the method is characterized in coating Sn on the surface of the copper-based alloy material, before performing a heat treatment to form an intermetallic compound film, of Cu and Sn of a high hardness on the surface of the material".

[0011]

the invention of Claim 5 is "the method characterized in containing Ni:0.1-15 weight %, Sn:0.1-10 weight %, and P:0.005-0.5 weight %, and balance consisting of Cu and an inevitable impurity, before performing a heat treatment to form an intermetallic compound of Cu and Sn of a high hardness on the surface of the material".

[0012]

the invention of Claim 6 is the manufacturing method of the copper-based alloy, wherein "the method is characterized in coating Sn on the surface of the copper-based alloy material containing Ni:0.1-15 weight %, Sn:0.1-10 weight %, and P:0.005-0.5 weight %, furthermore, containing more than the one or two kinds selected from the group of Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, and Au are for 0.01 to 40 weight % in total amount, and the balance consisting of Cu and an inevitable impurity, before performing heat treatment to form an intermetallic compound of Cu and Sn of high hardness on the surface of the material".

により、該素材表面にCuとSnとの高硬度金属間化合物被膜を形成することを特徴とする銅基合金の製造法」を提供するものである。

【0013】

上記請求項4, 5又は6項記載の発明において、Snの被覆厚さが0.5~20 μ m、好ましくは1~10 μ mで、最も好ましくは1~5 μ mであり、被覆後の熱処理条件としては、温度100~600℃で処理時間0.5~24時間が好ましく、より好ましくは温度200~500℃で処理時間0.5~24時間の範囲であり、最も好ましくは温度250~500℃で処理時間3~10時間の範囲である。

【0014】

上記請求項2, 3, 5又は6記載の発明において、Ni:Pの組成比が重量百分率比率で5~50の範囲であることが好ましいのである。

【0015】

【作用】

次に、本発明の内容を具体的に説明する。まず、本発明に係る銅基合金の添加元素の選択とその含有量の範囲の限定理由について述べると、次の通りである。

【0016】

(1) Ni

[0013]

In the invention of above Claims 4, 5 or 6, the coated film thickness of Sn is 0.5-20 micrometer, preferably 1-10 micrometer and, most preferably, it is 1-5 micrometer, and preferable heat treatment conditions after the coating is a temperature of 100-600 degree C for 0.5-24 hours, more preferable, at 200-500 degree C for 0.5-24 hours, and most preferable, at a temperature of 250-500 degree C for 3-10 hours.

[0014]

In the invention described in above Claim 2, 3, 5, or 6, a preferable weight percent ratio of Ni: P in the alloy is in the range between 5 -50.

[0015]

[EFFECT]

Next, the content of this invention is specifically explained.

First, the reasons for the selection of alloying elements for the copper-based alloy of this invention and the limitation for the range of the content thereof are as follows.

[0016]

(1) Ni

Ni is an element contributed to the

Niは、素材の強度、弾性、耐熱性および耐応力緩和特性等の向上に寄与する元素であり、更にPと化合物を形成して分散析出させることにより電気伝導性も向上する。また、表面被覆処理後の熱処理によるCu-Sn系拡散層の形成を効果的に行うことができる。また、更に添加したNiの一部が表面処理層側に拡散し、その界面ないし拡散層においてNi-Sn, Cu-Ni-Sn等の金属間化合物を形成し、強度、硬さ、密着性および耐食性等を向上させる。

【0017】

上記の効果を発揮するためには、0.1 wt %以上の含有が必要であり、15 wt %を超えて含有すると、電気伝導性の低下が顕著になり、経済的にも不利になる。従って、Niの含有量は0.1~15 wt %の範囲が好ましいのである。

【0018】**(2) Sn**

Snは、素材のCuマトリックス中に固溶して強度、弾性および耐食性を向上させる。しかし、Sn含有量が0.1 wt %未満では、強度、弾性の向上が充分でなく、10 wt %を超えると電気伝導性や加工性の低下が顕著となり、更に耐マイグレーション性の低下を招くおそれがある。従って、Snの含有量は0.1~10 wt %の範囲が好ましいのである。

【0019】

improvement in strength of a material, elasticity, heat resistance, stress relaxation-resistant characteristics, etc.

Furthermore electrical conductivity also improves by forming and carrying out the dispersion precipitate of P and the compound.

Moreover, the Cu-Sn group diffused layer by the heat processing after a surface coating process can be formed effectively.

Furthermore, a part of added Ni diffuses in a surface treatment layer side.

Intermetallic compounds, such as Ni-Sn and Cu-Ni-Sn, are formed in the diffused layer - a boundary surface and improve strength, hardness, adhesion, corrosion resistance, etc.

[0017]

In order to demonstrate an above-mentioned effect, 0.1 wt % or more needs to be contained.

When the content of exceeds 15 wt %, reduction of electric conductivity remarkably occur and becomes economic disadvantage.

Therefore, a preferable content of Ni is in the range of 0.1-15 wt %.

[0018]**(2) Sn**

Sn is liquefied in Cu matrix of a material and improves strength, elasticity, and corrosion resistance.

However, if Sn content is less than 0.1 wt %, the improvement in strength and elasticity is not enough. When exceeding 10 wt %, a reduction of electric conductivity and workability become remarkable.

Furthermore there is a possibility of a reduction of migration-resistant property may occur.

Therefore, the preferable content of Sn is in the range of 0.1-10 wt %.

[0019]

(3) P

PはNiと化合物を形成して分散析出することにより、電気伝導性を向上させ、かつ強度、弾性、耐応力緩和特性を向上させる。しかし、Pの含有量が0.005wt%未満では上記の効果が十分に得られず、0.5wt%を超えるとNi共存下でも電気伝導性、加工性や半田耐候性の低下が著しくなり、更に耐マイグレーション性の低下を招く。従って、Pの含有量は0.005~0.5wt%の範囲が好ましいのである。

【0020】

(4) Ni:Pの組成比について

また、本発明に係る銅基合金においては、添加したNi、Pの一部がNi-P系化合物を形成し、これが均一微細に分散析出することにより電気伝導性をはじめ、強度、弾性、耐応力緩和特性を向上させることができる。従って、NiとPの重量百分率の比(Ni/P)を限定するのが好ましく、そのNi/Pの重量百分率組成比率は、5~50の範囲が好ましいのである。

【0021】

(5) 副成分について

更に副成分として、Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, Auの群のうち1種または2種以上を0.01~40wt%含有させ

(3)P

By forming a compound with Ni, and carrying out the dispersion & precipitation, P Improves electric conductivity, strength, elasticity, and stress relaxation-resistant characteristics.

However, if the content of P is less than 0.005 wt %, an above-mentioned effect can not be obtained sufficiently. When it exceeds 0.5 wt %, a reduction of electrical conductivity, workability, or a solder weather resistance will remarkably occur if there coexist Ni, and furthermore, causes a migration-resistant property to reduce..

Therefore, a preferable content of P is in the range of 0.005-0.5 wt %.

[0020]

(4) On the composition ratio of Ni:P.

In the copper-based alloy of this invention, a part of P form Ni and P form Ni-P group compound, and separate and precipitate uniformly and minutely, electric conductivity and strength, elasticity, and stress relaxation-resistant characteristics can be improved.

Therefore, it is preferable to limit the weight percent ratio (Ni/P) of Ni and P, and preferable weight percent composition ratio is in the range of 5-50.

[0021]

(5) Accessory constituent

Furthermore as an accessory constituent, to make 0.01-40 wt % of more than one or two kinds selected from the groups of Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Ag, B, Y, La, Cr, Ce, and Au will improve more the above mentioned various characteristics.

ると上記諸特性をより向上させる。

【0022】

ここで、Znは、銅基合金のめっき耐候性を更に向上させるばかりかその他、比重が小さいので、該合金の重量の軽減化や安価であるので経済的である等の利点がある。しかし、添加量が多くなると耐応力腐食割れ性や電気伝導性が低下するので、Znの含有量は0.01～40wt%の範囲が好ましいのである。

【0023】

その他の元素Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Al, B, Y, La, Cr, Ce, Auについては、それらの含有により強度、弾性等の特性を向上させる。また、これらの副成分は、本発明に係る銅基合金の電気伝導性を低下させることなく、強度、弾性および加工性の向上にも効果的である。

【0024】

ただし、電気伝導性や成形加工性または製造のし易さ等から、より好ましい範囲としては、Fe:0.01～5wt%, Co:0.01～5wt%, Ti:0.01～5wt%, Mg:0.01～3wt%, Zr:0.01～3wt%, Ca:0.01～1wt%, Si:0.01～3wt%, Mn:0.01～10wt%, Cd:0.01～5wt%

[0022]

Zn is not only improving further the metal plating weather resistance of a copper-based alloy here. There is an advantage of etc. economical since specific gravity is small, since the weight of this alloy decreasing and is cheap.

However, when an additional amount increases, stress corrosion cracking-resistant property and electrical conductivity will reduce. Therefore, the preferable content of Zn is in the range of 0.01-40 wt %.

[0023]

The content of the other elements, Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr, Ca, Si, Mn, Cd, Al, Pb, Be, Te, In, Al, B, Y, La, Cr, and Ce and Au improve characteristics, such as strength and elasticity.

Moreover, these accessory constituents are effective to improve strength, elasticity, and workability, without reducing the electric conductivity of the copper group of this invention.

[0024]

However as more preferable range for easy electric conductivity, moldability, and productivity, a preferable ranges are Fe:0.01 - 5 wt %, Co:0.01-5 wt %, Ti:0.01-5 wt %, Mg:0.01 - 3 wt %, Zr:0.01-3 wt %, Ca:0.01-1 wt %, Si:0.01 - 3 wt %, Mn:0.01 - 10 wt %, Cd:0.01 - 5 wt %, Al:0.01 - 10 wt %, Pb:0.01 - 5 wt %, Be:0.01 - 3 wt %, Te:0.01 - 5 wt %, In:0.01 - 5 wt %, Ag:0.01 - 5 wt %, B:0.01 - 1 wt %, Y:0.01-5 wt %, La:0.01-5 wt %, Cr:0.01-5 wt %, Ce:0.01-5 wt %, and Au:0.01-5 wt %.

t%, Al: 0.01~10 wt%,
t%, Pb: 0.01~5 wt%,
Be: 0.01~3 wt%, T
e: 0.01~5 wt%, In:
0.01~5 wt%, Ag: 0.
01~5 wt%, B: 0.01
~1 wt%, Y: 0.01~5
wt%, La: 0.01~5 w
t%, Cr: 0.01~5 wt%,
Ce: 0.01~5 wt%, A
u: 0.01~5 wt%である。

【0025】

(6) 銅基合金の銅成分量につ
いて

工業的に生産し得る銅合金とし
てCuに最も多量に添加される
元素はZnであるが、その最大
含有量は45 wt%であり、ま
たCu-Sn系金属間化合物
(Cu₃Sn, Cu₄Sn等)を
効果的に形成させるためにも、
Cuは少なくとも55 wt%以
上含有する必要がある。

【0026】

上記のように調整した銅基合金
は耐熱性に優れ、次に行なう被
覆後の熱拡散にも充分耐えら
れ、熱拡散によるCu-Sn系
の金属間化合物の形成を効果的
に行なうことができる。

【0027】

次に、Snの被覆厚さおよび拡
散処理条件の限定理由について
述べる。

【0028】

(7) Snの被覆厚さについて
Snの被覆の厚さが0.5 μm
未満では耐食性が低下し易く、

[0025]

(6) The element added by Cu a large quantity
as a copper alloy which can be industrially
produced about the amount of copper
components of a copper-based alloy is Zn.

However, the maximum content is 45 wt %.

Moreover in order to make Cu-Sn
intermetallic compounds (Cu₃Sn, Cu₄Sn, etc.)
form effectively, at least 55 wt % or more of Cu
needs to be contained.

[0026]

The copper-based alloy adjusted as
mentioned above is excellent heat-resistant,
also resist enough the thermal diffusion In the
next process after the coating, next process

The forming of the intermetallic compound of
Cu-Sn group by thermal diffusion is effectively
performed.

[0027]

The reason of the limitation for coated layer
thickness and the condition of diffusion are
described in the next..

[0028]

(7) On the coating thickness of Sn
If the thickness of the coating of Sn is less than
0.5 micrometer, corrosion resistance tends to
reduce and the corrosion by H₂S gas may

特にH Sガスによる腐食が問題になることがある。また、金属間化合物の層が薄くなり物性面でも不利になる。Sn被覆の厚さが20 μ mを超えると拡散層の厚さが厚くなり過ぎ、加工時に割れが発生するなどの成形加工性の低下が認められ、更に疲労特性の低下や、経済的にも不利になる等の問題が生じる。

[0029]

従って、Sn被覆の厚さは、0.5 ~ 20 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは1 ~ 10 μ mの範囲で、最も好ましくは1 ~ 5 μ mの範囲である。

[0030]

Sn被膜層の形成方法としては、電気めっき、化学めっき、蒸着、溶融めっき等の公知の方法が適用できるが、被覆の密着性や均一ならびに経済的な面から、電気めっきや溶融浸漬法が好ましいのである。

[0031]

また、被覆するSnについては、Snの含有量が50%以上のSn-Pb合金であってもよい。

[0032]

(8) 熱処理条件について
100℃未満の熱処理ではSnの拡散に要する時間が長くなり過ぎ、経済的に不利となる。また600℃を超えると短時間で素材の銅基合金が軟化し始めるため、強度、硬度が低下する。

become a problem in particular, moreover, the layer of an intermetallic compound becomes thin and disadvantageous in respect of a physical property.

When the thickness of Sn coating exceeds 20 micrometer, the thickness of a diffused layer will become too thick.

The reduction of moldability, causing a crack occurs at the time of a processing will be observed, furthermore there may occur the problems, that is, reduction of property of fatigue, economic disadvantage, etc..

[0029]

Therefore, a preferable thickness of Sn coating is in the range of 0.5-20 micrometer, and more preferable, 1-10 micrometer, and most preferable. it is in the range of 1-5 micrometer.

[0030]

As the method of forming Sn film layer, well-known methods, such as electroplating, chemical plating, vapor deposition, and hot dippings and etc. are applicable.

However, a electroplating and hot-dippings are preferable from a viewpoint of adhesion and uniformity of the coating layer, also economy.

[0031]

Moreover, on Sn to be coated, it may be Sn-Pb alloy whose content of Sn may be of 50 % or more.

[0032]

(8) Heat processing conditions

In heat processing of less than 100 degree C, necessary time for the diffusion of Sn becomes too long and economically disadvantages.

Moreover, If it exceeds 600 degree C, strength and hardness become reduce, since the copper-based alloy of a material begins to be soft in a short time.

【0033】

加熱処理時間については、0.5時間未満ではSnの拡散が不十分となり、有効な金属間化合物の形成ができなくなり、また24時間を超えると経済的に不利となって生産性も低下する。

【0034】

従って、熱処理条件としては、温度100～600℃で処理時間0.5～24時間が好ましく、より好ましい範囲としては温度200～500℃で処理時間0.5～24時間で、最も好ましい範囲としては温度250～500℃で処理時間3～10時間である。

【0035】

また、熱処理時の雰囲気としては、不活性または還元性雰囲気を特に必要としないので、経済的に有利である。

【0036】

上記の工程を経ることにより、素材表面に形成された金属間化合物と素材との密着性が向上し、また焼鈍による素材の特性の劣化を防ぐことができる。更に、表層の金属間化合物と素材との密着性が向上することから、曲げ加工や張り出し加工時の表層の剥離や割れの発生を防ぐことができ、一般に言われるクラッド材の難加工性の問題も解決される。

【0037】

更に、熱処理後、表面の酸化皮膜は酸洗等の化学的処理または

[0033]

About a heat-processing time, if it is less than 0.5 hours, diffusing of Sn becomes inadequate and it is impossible to form an effective intermetallic compound, moreover, if exceeds 24 hours, it will be economically disadvantage and productivity will also be reduced.

[0034]

Therefore, as heat processing conditions, processing time 0.5-24 hours are preferable at temperature 100-600 degree C. As a more preferable range, it is processing time 0.5-24 hours at the temperature of 200-500 degree C. As most preferable range, it is processing time 3-10 hours at the temperature of 250-500 degree C.

[0035]

Moreover, since inactive or in particular a reducing atmosphere is not needed as atmosphere at the time of heat processing, it is economically advantageous.

[0036]

By passing through an above-mentioned process, adhesion of the intermetallic compound and the material which were formed on the material surface can improve, and degradation of the characteristics of the material by the anneal can be prevented.

Furthermore, since adhesion of a surface intermetallic compound and a material improves, peeling of the surface layer at the time of a bending process or an overhang processing and generation of a crack can be prevented.

The problem of the difficulty workability of the clad plate said generally is also solved.

[0037]

Furthermore, if chemical preparations, such as pickling, or a buff applies the oxide film of the

バフかけ等の機械的処理により除去すればなお好ましい。この皮膜除去によって、より一層の接触抵抗値や半田付け性の向上が望める。従って、表層から0.01～0.2 μm の範囲で除去するのが好ましい。次に、本発明の実施例を説明する。

【0038】

【実施例】

実施例 1

表1に示される化学成分 (wt%) を有する本発明銅基合金 No. 1～2 と、比較のための銅基合金 No. 3 を、それぞれ0.3 mmまで圧延したものにSnを被覆（硫酸浴を用いた電気めっきによる）した後、熱処理を行なった。この熱処理条件は、Sn膜厚7.0 μm 、熱処理温度350℃、処理時間5時間とした。

【0039】

【表1】

合金種類 No.	成分組成 (wt%)					
	Ni	Sn	P	Zn	Ni:P比	Cu
1	1.07	0.92	0.050	—	21.4	残 部
2	1.01	0.52	0.037	—	27.3	残 部
3	—	—	—	30.49	—	残 部

【0040】

heat processing back and the surface and it removes by mechanical process of etc, it is more preferable.

By this skin layer removal, the improvement in the contact resistance value of one layer or soldering property can be desired more.

Therefore, it is preferable to remove in 0.01-0.2 micrometres from the surface layer.

Next, the Example of this invention is explained.

[0038]

[Example]

Example 1

Heat processing was performed after coating with Sn this invention copper-based alloy No.1-2 which has the chemical composition (wt%) shown in Table 1, and the thing which respectively rolled copper-based alloy No.3 for a comparison to 0.3tmm (based on the electroplating using the sulfuric acid bath).

This heat processing condition was made into Sn film thickness of 7.0 micrometres, the heat processing temperature of 350 degree C, and processing time 5 hours.

[0039]

[Table 1]

[0040]

以上のようにして得られた試験材を用いて、硬度、引張強さ、ばね限界値および導電率の測定を行ない、それぞれ JIS-Z-2244, JIS-Z-2241, JIS-H-3130 および JIS-H-0505 に従って行なった。

【0041】

曲げ加工性は、90° W 曲げ試験 (CES-M-0002-6, R=0.2 mm, 圧延方向および垂直方向) も行ない、中央部の山表面が良好なものを○印、しわの発生したものを△印、割れの発生したものを×印として評価した。張り出し加工性は、エリクセン試験を行ない、JIS-Z-2247 A 法に従った。

【0042】

以上の測定結果を表 2 に示す。表 2 の結果から、本発明に係る No. 1, No. 2 の銅基合金は表面の硬度が著しく改善され、かつ引張強さ、ばね限界値および導電率のバランスに優れ、また曲げ加工性、張り出し加工性も良好である。従って、コネクタ、充電用ソケット等の用途に非常に優れた特性を有する銅基合金である。これに対して、本発明の成分組成範囲外の No. 3 の比較合金は、熱処理時に合金が軟化し、合金の硬度および引張強さが著しく低下していることが分る。

【0043】**[0040]**

The test materials were obtained by the above mentioned method, and a hardness, a tensile strength, a spring limitation, and an electric conductivity are measured, respectively according to JIS-Z-2344, JIS-Z-2241, JIS-H-3130, and JIS-H-0505.

[0041]

Bending workability was also measured by 90 degrees W bending test (CES-M-0002-6, R=0.2 mm, a perpendicular direction and a rolling direction). The evaluation of the test materials are; circle mark for the test material having favorable mountain surface of a center section, DELTA mark for its wrinkle occurring, and X mark for its crack occurring.

Erichsen test for the overhang workability was performed according to JIS-Z-2247A.

[0042]

The results of the above measurement are shown in Table 2.

From the results of Table 2, the surface hardness of the copper-based alloy No.1 and No.2 of this invention are remarkably improved, and the balance between the tensile strength, spring limitation value, electric conductivity, and overhang workability are favorably excellent.

Therefore, the copper-based alloy have an characteristics excellent in usage such as a connector, and a charging socket.

On the other hand, the comparison alloy No.3 out of the component range of this invention turns out that the alloy becomes soft and the hardness and the tensile strength of the alloy remarkably reduce at the time of heat treatment.

[0043]

【表 2】

[Table 2]

合金種類 No.		表面硬度 (Hv)	母材硬度 (断面) (Hv)	引 張 強 さ (N/mm ²)	ばね限界値 (N/mm ²)	導 電 率 (%IACS)	90° W曲げ	1クリップ値 A (mm)
1	処理前	163	174	527	440	39.0	○	5.5
	処理後	510	180	504	442	38.6	△	4.9
2	処理前	153	166	490	392	45.2	○	5.2
	処理後	535	172	463	402	45.0	△	5.1
3	処理前	160	165	513	255	26.9	○	7.8
	処理後	485	145	370	242	27.1	△	9.8

【0044】

実施例 2

本発明合金 No. 1 について、めっき厚、熱処理温度の条件を変化させたときに、実施例 1 と同様に硬度、引張強さ、ばね限界値、導電率、曲げ加工性および張り出し加工性について試験測定した。その結果を表 3 に示す。

[0044]

Example 2.

On the alloy No.1 of this invention, when changing the conditions of a plating thickness and the heat treatment, the hardness, the tensile strength, spring limitation value, electric conductivity, bending workability, and overhang workability are measured like Example 1.

The test result is shown in Table 3.

【0045】

[0045]

【表 3】

[Table 3]

合金種類 No.	処理温度 (℃)	めっき厚 (μm)	表面硬度 (断面) (HV)	母材硬度 (HV)	引張強さ (N/mm^2)	ばね限界値 (N/mm^2)	導電率 (%IACS)	90° W曲げ	エクリ/値 A (mm)
1	700	7.0	520	85	330	-	40.1	×	8.7
		3.5	460	180	511	474	39.5	△	5.4
		7.0	510	180	504	442	38.6	△	4.9
	350	22	506	180	502	444	38.1	×	4.1
		3.5	325	185	522	484	38.7	△	5.3
		7.0	320	182	515	434	37.2	△	5.3
1	処理前	-	163	174	527	440	39.0	○	5.5

【0046】

表3の結果から、表面処理後に熱処理を行なうことにより、表面の硬さが著しく向上し、例えばめっき厚3.5 μm 、7.0 μm で熱処理温度250、35

[0046]

From the result of Table 3, surface hardness remarkably improved by the heat treatment after surface treatment.

For example, in case of the heat treatment temperature of 250-350 degree C for 3.5 and 7.0 micrometer in plating thickness, the

0℃の場合、表面硬度、母材硬度およびばね限界値の向上が認められる。

【0047】

しかし、本発明に係る条件からはずれると、表面と素材の特性を同時に充分発現させることができない。例えば、めっき厚7μmで熱処理温度700℃の場合、熱処理時に軟化して素材硬度や引張強さ、ばね限界値および曲げ加工性が著しく劣化しており、まためっき厚22μmで熱処理温度350℃の場合、曲げ加工性が著しく劣化していることが分る。

【0048】

従って、本発明に係る銅合金はコネクタ用、充電用ソケット用等の用途に充分適用できる優れた諸特性を有している。

【0049】**【発明の効果】**

上記の実施例から明らかなように、本発明に係る銅基合金は、高強度、高弾性および高電気伝導率を有し、しかも曲げ加工性、張り出し加工性に優れたコネクタ用、充電用ソケット用等として好適な銅合金であり、近年の自動車電装品の高密度化に対応できるコネクタ材および電気自動車の大電流の充電に充分対応できる充電用ソケット材を製造できるのである。

improvement in the surface hardness, base material hardness, and spring limitation value are observed.

[0047]

However, when shifting from the conditions of the invention, the characteristics of the surface and the material cannot be revealed enough.

For example, in case of heat treatment temperature of 700 degree C and f plating thickness of 7 micrometer, it is softened at the time of heat treatment, and the material hardness, tensile strength, spring limitation value, and bending workability are deteriorated remarkably.

Moreover, in case of heat treatment temperature of 350 degree C, it turns out that bending workability is deteriorated remarkably by 22 micrometer of plating thickness.

[0048]

Therefore, the copper alloy based on this invention has the excellent various characteristics applicable enough to the usages for the connectors, for chargings sockets, etc.

[0049]**[EFFECT OF THE INVENTION]**

From the above mentioned Example, the copper-based alloy of this invention has clearly a high strength, high elasticity, and high electric conductivity, and the copper alloy is excellent in bending workability and overhang workability suitable for connector and charging socket.

With the copper-based alloy of the invention, the connector material corresponding to recent electrical apparatus of motor vehicle becoming higher and higher-precision, and electric charging material corresponding to the motor vehicle requiring a large current charging of electric motor vehicle can be manufactured.

【0050】

また、本発明法によって製造された銅基合金は、上記のような耐摩耗性、耐腐食性に優れた特性を有しているので、かかる特性を利用して電気、電子部品用材料や構造材として多くの分野に利用することができる。

[0050]

Moreover, since the copper-based alloy manufactured by the method of this invention has the above excellent characteristics in the wear resistance and the corrosion resistance, it can be utilized for many fields as an electricity, an electronic component material, or a structure material with such characteristics.